

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-10344

(P2000-10344A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

| | | | |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターコード* (参考) |
| G 0 3 G 9/09 | | G 0 3 G 9/08 | 3 6 1 |
| 9/08 | | | 3 6 8 |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-110625

(22) 出願日 平成11年4月19日 (1999.4.19)

(31) 優先権主張番号 特願平10-126812✓

(32) 優先日 平成10年4月20日 (1998.4.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 林 一之

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 石谷 誠治

広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式

会社大竹工場内

(72) 発明者 田中 泰幸

山口県小野田市新神1丁目1番1号戸田工

業株式会社小野田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色トナー用黒色複合非磁性粒子粉末及び該黒色複合非磁性粒子粉末を用いた黒色トナー

(57) 【要約】

【課題】 流動性が優れていると共に、黒色トナー中に多量に含有させた場合にも黒色トナーの帯電量の低下を抑制することが可能である高い体積固有抵抗値を有する黒色非磁性粒子粉末を得る。

【解決手段】 黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面と該粒子表面を被覆しているメチルハイドロジェンポリシロキサンとの間に Si、Zr、Ti、Al 及び Ce の各元素の酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末から選ばれた1種又は2種以上の微粒子粉末が存在している平均粒子径 0.08～1.0 μm の黒色複合非磁性粒子粉末からなることを特徴とする黒色トナー用黒色複合非磁性粒子粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面と該粒子表面を被覆しているメチルハイドロジェンポリシロキサンとの間に Si、Zr、Ti、Al 及び Ce の各元素の酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末から選ばれた 1 種又は 2 種以上の微粒子粉末が存在している平均粒子径 0.08~1.0 μm の黒色複合非磁性粒子粉末からなることを特徴とする黒色トナー用黒色複合非磁性粒子粉末。

【請求項 2】 アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物が被覆されている黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末であって、前記化合物被覆表面と該化合物被覆表面を更に被覆しているメチルハイドロジェンポリシロキサンとの間に、Si、Zr、Ti、Al 及び Ce の各元素の酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末から選ばれた 1 種又は 2 種以上の微粒子粉末が存在している平均粒子径 0.08~1.0 μm の黒色複合非磁性粒子粉末からなることを特徴とする黒色トナー用黒色複合非磁性粒子粉末。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 記載の黒色複合非磁性粒子粉末を用いた黒色トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、流動性が優れているとともに、黒色トナー中に多量に含有させた場合にも黒色トナーの帯電量の低下を抑制することが可能である高い体積固有抵抗値を有する黒色トナー用黒色非磁性粒子粉末及び該黒色非磁性粒子粉末を用いた黒色トナーを提供することを目的とする。

【0002】

【従来の技術】電子写真現像プロセスにおいては、現像剤として結着剤樹脂中にカーボンブラック等の非磁性黒色顔料を混合分散させた黒色トナーが広く使用されている。

【0003】近年における現像方式は、2 成分系現像法と 1 成分系現像法とに大別できる。

【0004】2 成分系現像法は、黒色トナーとキャリアとを摩擦して静電潜像と反対符号の電荷を黒色トナーに与えて、静電潜像表面に静電引力によって黒色トナーを付着せしめ、電荷を中和することにより現像する方式である。

【0005】一方、1 成分系現像法は、キャリアを必要としないので黒色トナーの濃度制御が不要で、しかも、現像機の構造が簡単で、小型化が可能であるという特徴がある反面、上記 2 成分系現像法と同等の性能を得るために、高度の技術が要求されている。1 成分系現像法の一つとして、磁性粒子粉末を使用せずに結着剤樹脂中にカーボンブラック微粒子粉末を分散させた絶縁性乃至高

抵抗黒色トナーを使用する、所謂、絶縁性非磁性トナー現像法がある。

【0006】上記 2 成分系現像法及び上記絶縁性非磁性トナー現像法において使用する黒色トナーは、現在、複写機の主流を占めている PPC 方式の場合、いずれも絶縁性乃至高抵抗性であることが必要であり、体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上を有することが要求される。

【0007】現像剤の流動性は、現像機の中における現像剤の挙動を強く支配し、2 成分系現像法における黒色トナーとキャリアとの摩擦帯電性、あるいは、1 成分系現像法におけるスリーブ上での黒色トナーの帯電特性に影響を与えることが知られており、近時の画像濃度や階調性等現像機の高画質化や高速化に伴って、黒色トナーの流動性の向上が強く要求されている。

【0008】そして、黒色トナーの流動性の向上は、近時における黒色トナーの小粒径化に伴って益々強く要求されている。

【0009】この事実は、日本科学情報株式会社発行「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化総合技術資料集」(1985 年)の第 121 頁の「…小径である湿式トナーは高解像力を出すことができる。乾式トナーを用いて解像力を高めるためにもトナーの小径化が必要である。…8.5 μm ~11 μm のトナーを用いることにより、下地カブリ改良、さらに消費量の軽減をはかる。その他、6~10 μm のポリエステル系トナーを採用すると、高画質化、及び帯電性の安定、現像剤寿命の改良提案もある。しかし小径トナーを使用する際には、多くの問題を解決しなくてはならない。製造性、粒度分布のシャープさ、流動性改良、…等が存在する。…」なる記載の通りである。

【0010】次に、絶縁性乃至高抵抗の黒色トナーは、複写された線画像、ソリッドエリア画像の黒さ、濃さの程度が高いことが要求されている。

【0011】この事実は、前出「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化総合技術資料集」(1985 年)の第 272 頁の「…画像濃度が高いことは粉末現像の特徴であるが、後述のかぶり濃度と共に画像特性を大きく左右する事項である。…」なる記載の通りである。

【0012】更に、絶縁性乃至高抵抗の黒色トナーは、現像に必要な帯電を保持することが必要であるため、前述した通り、 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積固有抵抗値を有することが強く要求される。

【0013】この事実は、前出「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化総合技術資料集」(1985 年)の第 266 頁の「帯電量が低いと、トナー・キャリア間の引力が弱い為、現像部の攪拌、感光体との機械的衝撃力などによって、トナーが脱離し"地カブリ"が発生する。逆に帯電量が高すぎるとキャリアに残り、感光体に移行するトナー量が少なくなり画像濃度が

低下する。Thompson の帯電量と画質の関係を図-1 に示す。…… $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の体積固有抵抗値が一般に必要である。(絶縁性トナーの場合)。」なる記載から明らかである。

【0014】 上述した通り、黒色トナーの諸特性の向上は強く要求されているところである。この黒色トナーの諸特性は、殊に、トナーに含有される黒色顔料やトナーの表面から露出した黒色顔料が影響することが知られており、黒色トナーの上記諸特性と黒色トナー中に混合分散されている黒色顔料の諸特性とは密接な関係がある。

【0015】 即ち、黒色トナーの流動性は、黒色トナー表面に露出している黒色顔料の表面状態に大きく依存することから、黒色顔料自身の流動性が優れていることが強く要求されている。黒色トナーの黒さ、濃さの程度も同様に、黒色トナーに含有される黒色顔料の含有量に大きく依存し、黒色顔料の含有量が多くなる程、黒色トナーの黒色度が高くなる。そして、絶縁性乃至高抵抗の黒色トナーは、前述した通り、帯電を保ち得るだけの絶縁性、殊に、体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が必要であるが、黒色トナーの黒色度を高めるために黒色顔料の含有量を多くした場合にも黒色トナーの帯電量の低下を抑制できることが強く要求されている。

【0016】 即ち、黒色トナーの体積固有抵抗値をできるだけ高く維持するためには、黒色顔料の体積固有抵抗値をできるだけ高くすることが強く要求されている。

【0017】 現在、黒色トナーに使用する黒色顔料としては、主にカーボンブラック微粒子粉末が使用されている(特開平 4-142561 号公報、特開平 10-39546 号公報)。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】 流動性が優れているとともに、黒色顔料の含有量を多くした場合にも黒色トナーの帯電量の低下を抑制することが可能である高い体積固有抵抗値を有する黒色トナー用黒色顔料は、現在、最も要求されているところであるが、このような特性を有する黒色顔料は、未だ得られていない。

【0019】 即ち、黒色トナー用黒色顔料として前出公知のカーボンブラック微粒子粉末を使用した場合、体積固有抵抗値が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の黒色トナーを得るためには、カーボンブラック微粒子粉末が導電性を呈することに起因してその使用量が制限されるため、得られた黒色トナーは十分な黒色度が得られないという問題があった。また、流動性も十分ではないという問題があった。

【0020】 そして、カーボンブラック微粒子粉末は、安全、衛生上の問題も指摘されている。これらの事実について以下に説明する。

【0021】 カーボンブラック微粒子粉末は、それ自体導電性であって、体積固有抵抗値が $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるため、黒色度を高めるために多量に使用すると黒色

トナーの体積固有抵抗値が低下し、絶縁性乃至高抵抗性トナーとして使用できなくなる。一方、絶縁性乃至高抵抗性の黒色トナーを得るために、カーボンブラック微粒子粉末の使用量を少量にすると、カーボンブラック微粒子粉末の平均粒子径が $0.010 \sim 0.060 \mu\text{m}$ と微細な粒子であることも起因して、カーボンブラック微粒子粉末が黒色トナーの粒子内部に含有・埋没され、黒色トナーの粒子表面にカーボンブラック微粒子粉末が露出しないので流動性が悪いものとなる。

【0022】 更に、カーボンブラック微粒子粉末は、比重が $1.80 \sim 1.85$ と非常に低いためハンドリングしにくく、且つ、これを結着剤樹脂中に分散させて黒色トナーとしたとき、カサ比重の低い黒色トナーしか得られないために、得られた黒色トナーは飛散しやすく、又、流動性の悪いものとなる。

【0023】 また、カーボンブラック微粒子粉末の製造過程で発生する物質の中で発癌性の疑いのある物質がカーボンブラック微粒子粉末中に不純物として含まれるとの報告もあり、カーボンブラック微粒子粉末を用いた黒色トナーの安全性が指摘されている。

【0024】 そこで、本発明は、流動性が優れていると共に、黒色トナー中に多量に含有させた場合にも黒色トナーの帯電量の低下を抑制することが可能である高い体積固有抵抗値を有する黒色非磁性粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0025】

【課題を解決する為の手段】 前記技術的課題は次の通りの本発明によって達成できる。

【0026】 即ち、本発明は、黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面と該粒子表面を被覆しているメチルヒドロジェンポリシロキサンとの間に Si、Zr、Ti、Al 及び Ce の各元素の酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末から選ばれた 1 種又は 2 種以上の微粒子粉末が存在している平均粒子径 $0.08 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の黒色複合非磁性粒子粉末からなることを特徴とする黒色トナー用黒色複合非磁性粒子粉末である。

【0027】 また、本発明は、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物が被覆されている黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末であって、前記化合物被覆表面と該化合物被覆表面を更に被覆しているメチルヒドロジェンポリシロキサンとの間に、Si、Zr、Ti、Al 及び Ce の各元素の酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末から選ばれた 1 種又は 2 種以上の微粒子粉末が存在している平均粒子径 $0.08 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の黒色複合非磁性粒子粉末からなることを特徴とする黒色トナー用黒色複合非磁性粒子粉末である。

【0028】 また、本発明は、前述したいずれかの黒色

複合非磁性粒子粉末を用いた黒色トナーである。

【0029】本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0030】まず、本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末について述べる。

【0031】本発明における芯粒子粉末は、黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末である。黒色ヘマタイト粒子粉末としては、黒色ヘマタイト粒子粉末に対して5~40重量%のマンガンを含むマンガン含有ヘマタイト粒子粉末がある。黒色含水酸化鉄粒子粉末としては、黒色含水酸化鉄粒子粉末に対して5~40重量%のマンガンを含むマンガン含有含水酸化鉄粒子粉末がある。得られる黒色非磁性粒子粉末の黒色度を考慮すれば、芯粒子粉末としてはマンガン含有ヘマタイト粒子粉末が好ましい。

【0032】芯粒子粉末の粒子形状は、球状、八面体状、六面体状及び粒状等の球形度（平均最長径と平均最短径の比）（以下、「球形度」という。）が2未満の等方性粒子粉末や針状、紡錘状、米粒状等の軸比（平均長軸径と平均短軸径との比）（以下、「軸比」という。）が2以上の異方性粒子粉末のいずれをも使用することができる。得られる黒色複合非磁性粒子粉末の流動性を考慮すれば、等方性粒子粉末が好ましく、球形度が1.0~1.5の球形度を有するマンガン含有ヘマタイト粒子粉末がより好ましい。

【0033】異方性粒子粉末の軸比の上限値は2.0が好ましく、より好ましくは1.8、更に好ましくは1.5である。2.0を超える場合には、粒子の絡み合いが多くなり、芯粒子粉末の粒子表面へのSi、Zr、Ti、Al及びCeの各元素の酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末から選ばれた1種又は2種以上（以下、「微粒子粉末」とする。）による均一な付着処理及びメチルハイドロジェンポリシロキサンによる均一な被覆処理が困難となる。

【0034】芯粒子粉末の粒子サイズは、平均粒子径（異方性粒子の場合は平均長軸径）が0.055~0.95 μm 、好ましくは0.065~0.75 μm 、より好ましくは0.065~0.45 μm である。

【0035】芯粒子粉末の平均粒子径が0.95 μm を超える場合には、得られる黒色複合非磁性粒子粉末が粗大粒子となり着色力が低下する。0.055 μm 未満の場合には、粒子の微粒子化による分子間力の増大により凝集を起しやすくなるので、芯粒子粉末の粒子表面への微粒子粉末の均一な付着処理及びメチルハイドロジェンポリシロキサンによる均一な被覆処理が困難となる。

【0036】芯粒子粉末の粒子径（異方性粒子の場合は長軸径）の幾何標準偏差値は、1.01~2.0が好ましく、より好ましくは、1.01~1.8であり、更に好ましくは1.01~1.6である。幾何標準偏差値が2.0を超える場合には、存在する粗大粒子によって分

散が阻害され、微粒子粉末の均一な付着処理及びメチルハイドロジェンポリシロキサンによる均一な被覆処理が困難となる。幾何標準偏差値が1.01未満のものは工業的に得られ難い。

【0037】芯粒子粉末のBET比表面積値は、0.5 m^2/g 以上である。0.5 m^2/g 未満の場合には、芯粒子粉末が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、得られる黒色複合非磁性粒子粉末もまた粗大となり着色力が低下する。好ましくは1.0 m^2/g 以上、より好ましくは3.0 m^2/g 以上であり、その上限値は90 m^2/g である。芯粒子粉末の粒子表面への微粒子粉末の均一な付着処理及びメチルハイドロジェンポリシロキサンによる均一な被覆処理を考慮すると、好ましくは70 m^2/g 以下、より好ましくは50 m^2/g 以下である。

【0038】芯粒子粉末の流動性は、流動性指数が25~43程度である。各種形状の芯粒子粉末のうち、粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末は流動性が優れているものであるが、それでも30~43程度である。

【0039】芯粒子粉末の黒色度は、マンガン含有ヘマタイト粒子粉末の場合、通常 L^* 値の下限値が18を超え、上限値は28、好ましくは26である。マンガン含有ゲータイト粒子粉末の場合、通常 L^* 値の下限値が18を超え、上限値は30、好ましくは28である。 L^* 値が30.0を超える場合には、明度が高くなり、十分な黒色度を有する黒色複合非磁性粒子粉末が得られない。

【0040】芯粒子粉末の体積固有抵抗値は、一般に $5.0 \times 10^6 \sim 8.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。

【0041】本発明における芯粒子粉末の粒子表面とメチルハイドロジェンポリシロキサン被覆との間に存在している微粒子粉末としては、芯粒子粉末の黒色度を低減することがなく、また、粒子表面に均一に付着・存在する微粒子粉末、即ち、透明性を呈し、磁気的な凝集をしていない非磁性、常磁性の微粒子粉末が好ましく、Si、Zr、Ti、Al及びCeの各元素の酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末から選ばれた1種又は2種以上を使用することができる。

【0042】微粒子粉末の粒子サイズは、平均粒子径0.001~0.1 μm 、より好ましくは0.002~0.08 μm である。

【0043】0.001 μm 未満の場合には、微粒子粉末があまりに微細であるため、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の粒子表面に凸凹を形成することができず、流動性を向上させることが困難となる。また、粒子の微粒子化による分子間力の増大により、分散が困難となるため、微粒子粉末を芯粒子粉末の粒子表面に均一に付着・存在させた黒色複合非磁性粒子粉末を得ることが困難となる。

【0044】0.1 μm を超える場合には、微粒子粉末

の粒子サイズが芯粒子粉末の粒子サイズに対して大きくなりすぎるため、芯粒子粉末の粒子表面への付着が不十分となりやすい。

【0045】芯粒子粉末の平均粒子径と微粒子粉末の平均粒子径との比は2以上であることが好ましい。2よりも小さくなると、微粒子粉末の粒子サイズが芯粒子粉末の粒子サイズに対して大きくなりすぎるため、芯粒子粉末の粒子表面への付着が不十分となりやすい。

【0046】微粒子粉末の存在量は、芯粒子粉末に対して SiO_2 換算、 ZrO_2 換算、 TiO_2 換算、 Al_2O_3 換算又は CeO_2 換算で0.1~50重量%が好ましく、より好ましくは0.5~45重量%である。

【0047】0.1重量%未満の場合には、微粒子粉末の付着量が不十分であるため、得られる黒色複合非磁性粒子粉末は十分な流動性を有さない。

【0048】50重量%を超える場合には、得られる黒色複合非磁性粒子粉末は十分な流動性を有しているが、微粒子粉末が脱離しやすくなり、その結果、体積固有抵抗値が低下するとともに、黒色トナーの製造時における結着剤樹脂中での分散性が低下する場合がある。

【0049】微粒子粉末は、その種類により種々の程度の負帯電性乃至正帯電性を有していることが知られており、芯粒子粉末の粒子表面に存在させる微粒子粉末の種類は、得られる黒色トナーの帯電特性を考慮して、適宜選択すればよい。

【0050】本発明におけるメチルヒドロジェンポリシロキサンは、化1で表わされ、分子内に $\text{Si}-\text{H}$ の反応性基を含有している。このメチルヒドロジェンポリシロキサンは、透明性を有しているため、芯粒子粉末の黒色度を損うことがなく、得られる黒色複合非磁性粒子粉末は、芯粒子粉末の有する黒色度とほぼ同等の黒色度を有する。

【化1】 $(\text{CH}_3\text{HSiO})_n((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_2$
(但し、 n は10~830)

【0051】メチルヒドロジェンポリシロキサンによる均一な被覆処理を考慮すると、 n は14~450が好ましく、より好ましくは20~325である。具体的には、市販のTSF484(分子量約3,500)、TSF483(分子量約9,200)(いずれも商品名、東芝シリコン株式会社製)等を使用すればよい。

【0052】メチルヒドロジェンポリシロキサンによる被覆量は、黒色複合非磁性粒子粉末に対し、 SiO_2 換算で0.1~50重量%であることが好ましい。より好ましくは、0.2~40重量%、更に好ましくは0.5~30重量%である。

【0053】0.1重量%未満の場合には、粒子表面に微粒子粉末が存在している芯粒子粉末の粒子表面を被覆するには不十分な量であり、黒色トナーの製造時において微粒子粉末が芯粒子粉末の粒子表面から脱離するため、流動性の優れた黒色トナーが得られにくい。また、

メチルヒドロジェンポリシロキサンで被覆しきれなかった微粒子粉末が芯粒子粉末の粒子表面に露出しているため、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の体積固有抵抗値が低下する。

【0054】50重量%を超える場合には、メチルヒドロジェンポリシロキサンによる被覆量が多すぎるため、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の粒子表面における凸凹が明瞭ではなくなるので、流動性が低下する。また、体積固有抵抗値の向上効果が飽和するので必要以上に被覆する意味がない。

【0055】本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子粉末の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子に相似する粒子形態を有しているとともに、芯粒子粉末よりも若干大きい粒子サイズを有している。

【0056】即ち、本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末は、平均粒子径(異方性粒子粉末の場合は平均長軸径)が0.06~1.0 μm 、好ましくは、0.07~0.8 μm 、より好ましくは0.07~0.5 μm であって、等方性粒子粉末の場合、球形度は1.0以上2未満、好ましくは1.0~1.5であり、異方性粒子粉末の場合、軸比の上限値は20、好ましくは18、より好ましくは15である。

【0057】黒色複合非磁性粒子粉末の平均粒子径が1.0 μm を超える場合には、黒色複合非磁性粒子粉末が粗大であり、着色力が低下する。0.06 μm 未満の場合には、粒子の微粒子化による分子間力の増大により凝集を起こしやすくなるので、黒色トナーの製造時における結着剤樹脂中への分散性が低下する。

【0058】軸比が20を超える場合には、粒子の絡み合いが多くなり、黒色トナーの製造時における結着剤樹脂中への分散性が低下する場合がある。

【0059】黒色複合非磁性粒子粉末の粒子径の幾何標準偏差値は2.0以下が好ましく、その下限値は1.01程度であり、より好ましくは、1.01~1.8の範囲であり、更に好ましくは1.01~1.6である。幾何標準偏差値が2.0を超える場合には、存在する粗大粒子によって黒色複合非磁性粒子粉末の着色力が低下しやすくなる。幾何標準偏差値が1.01未満のものは工業的に得られ難い。

【0060】黒色複合非磁性粒子粉末のBET比表面積値は、0.5 m^2/g ~100 m^2/g である。0.5 m^2/g 未満の場合には、黒色複合非磁性粒子粉末が粗大であり着色力が低下する。100 m^2/g を超える場合には、粒子の微粒子化による分子間力の増大により凝集を起こしやすくなるので、黒色トナーの製造時における結着剤樹脂中への分散性が低下する。黒色複合非磁性粒子粉末の着色力及び黒色トナーの製造時における結着剤樹脂中への分散性を考慮すると、好ましくは1.0~90 m^2/g 、より好ましくは3.0~80 m^2/g であ

る。

【0061】 黒色複合非磁性粒子粉末の流動性は、流動性指数が47～70の範囲が好ましく、より好ましくは48～70、更により好ましくは49～70であり、芯粒子粉末の粒子表面がアルミニウムの水酸化物等で被覆されている黒色複合非磁性粒子粉末の流動性指数は49～80の範囲が好ましく、より好ましくは50～80、更により好ましくは51～80である。流動性指数が47未満の場合には流動性が十分とはいえず、また、製造工程内でホッパー詰まり等の不具合を生じやすく、ハンドリングしにくくなる。

【0062】 黒色複合非磁性粒子粉末の黒色度は、芯粒子粉末としてマンガ含有ヘマタイト粒子粉末を用いた場合、通常 L^* 値の下限値が18を超え、上限値は28、好ましくは26であり、芯粒子粉末としてマンガ含有ゲータイト粒子粉末を用いた場合、通常 L^* 値の下限値が18を超え、上限値は30、好ましくは28である。 L^* 値が30.0を超える場合には、明度が高くなり、黒色度が十分とはいえない。

【0063】 黒色複合非磁性粒子粉末の体積固有抵抗値は、 $3.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、好ましくは $5.0 \times 10^8 \sim 5.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。体積固有抵抗値が $3.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である場合は、得られる黒色トナーの体積固有抵抗値が低下するため好ましくない。

【0064】 黒色複合非磁性粒子粉末の分散性は、後述する分散性の評価方法に基づいて、4又は5が好ましく、より好ましくは5である。

【0065】 芯粒子粉末は、必要により、粒子表面をあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上の化合物（以下、「アルミニウムの水酸化物等による被覆」という。）で被覆しておいてもよく、アルミニウムの水酸化物等で被覆しない場合に比べ、微粒子粉末のより均一な付着処理が可能となるため、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の流動性がより向上する。

【0066】 アルミニウムの水酸化物等の被覆量は、アルミニウムの水酸化物等が被覆された芯粒子粉末に対し、Al換算、 SiO_2 換算又はAl換算量と SiO_2 換算量との総和で0.01～50重量%が好ましい。

【0067】 0.01重量%未満である場合には、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の流動性改良効果が得られない。

【0068】 50重量%を超える場合には、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の流動性改良効果が得られるが、必要以上に被覆する意味がない。

【0069】 アルミニウムの水酸化物等で被覆されている本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末は、アルミニウムの水酸化物等で被覆されていない本発明に係る黒色複

合非磁性粒子粉末の場合とほぼ同程度の粒子サイズ、幾何標準偏差値、BET比表面積値、黒色度 L^* 値及び体積固有抵抗値とより改善された流動性を有している。

【0070】 次に、本発明に係る黒色トナーについて述べる。

【0071】 一般に、黒色トナーは、少なくとも黒色顔料と該黒色顔料100重量部に対して200～3500重量部の結着剤樹脂から構成される平均粒子径が3～25 μm 、好ましくは4～18 μm 、より好ましくは5～15 μm の複合体粒子（以下、「複合体粒子」という。）である。

【0072】 この複合体粒子は、必要に応じて離型剤、着色剤、荷電制御剤、その他の添加剤等を含有してもよい。

【0073】 本発明に係る黒色トナーは、本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末を、前述の複合体粒子を構成する黒色顔料の代わりに複合体粒子の内部に含有させるとともに、複合体粒子表面に露出させて使用しても、又は、前述の複合体粒子表面に付着・存在させて使用してもよく、また、前述の複合体粒子を構成する黒色顔料の代わりに複合体粒子の内部に含有させるとともに、複合体粒子表面に露出させ、更に該複合体粒子表面に付着・存在させて使用してもよい。

【0074】 黒色複合非磁性粒子粉末を複合体粒子の内部に含有させるとともに、複合体粒子表面に露出させて使用する場合における黒色複合非磁性粒子粉末と結着剤樹脂との割合は、黒色複合非磁性粒子粉末100重量部に対して結着剤樹脂200～3500重量部、好ましくは300～2000重量部である。200重量部未満の場合には、黒色複合非磁性粒子粉末に対して結着剤樹脂が少ないために混練性が低下し、良好な複合体粒子を得ることが困難となる。3500重量部を超える場合には、黒色複合非磁性粒子粉末に対して結着剤樹脂が多すぎるため、着色力が低下するとともに、複合体粒子表面に露出する黒色複合非磁性粒子粉末が少なくなり、流動性が低下するため好ましくない。

【0075】 また、本発明に係る黒色トナーは、複合体粒子の内部に含有させるとともに、複合体粒子表面に露出させて使用する黒色複合非磁性粒子粉末を、その特性を損わない範囲でカーボンブラック微粒子粉末に置き換えてもよい。黒色複合非磁性粒子粉末と置き換えることのできるカーボンブラック微粒子粉末の量割合は、黒色複合非磁性粒子粉末100重量部のうち、50重量部未満、好ましくは45重量部以下、より好ましくは40重量部以下であり、この範囲であれば目的とする黒色トナーを得ることができる。

【0076】 黒色複合非磁性粒子粉末を複合体粒子表面に付着・存在させて使用する場合における黒色複合非磁性粒子粉末の割合は、複合体粒子100重量部に対して黒色複合非磁性粒子粉末0.1～10重量部、好ましく

は0.5～5重量部である。0.1重量部未満の場合には、黒色トナーの流動性改善効果が得られない。10重量部を超える場合には、流動性改善効果が飽和するため必要以上に添加する意味がない。

【0077】黒色複合非磁性粒子粉末を複合体粒子の内部に含有させるとともに、複合体粒子表面に露出させ、更に複合体粒子表面に付着・存在させて使用する場合には、複合体粒子を構成する黒色複合非磁性粒子粉末と結着剤樹脂との割合は、黒色複合非磁性粒子粉末100重量部に対して結着剤樹脂200～3500重量部、好ましくは300～2000重量部であり、複合体粒子表面に付着・存在させる黒色複合非磁性粒子粉末の割合は、複合体粒子100重量部に対して黒色複合非磁性粒子粉末0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。また、複合体粒子の内部に含有させるとともに、複合体粒子表面に露出させて使用する黒色複合非磁性粒子粉末100重量部のうち、50重量部未満、好ましくは45重量部以下、より好ましくは40重量部以下をカーボンブラック微粒子粉末で置き換えてもよい。

【0078】結着剤樹脂としては、スチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル等のビニル系単量体を重合又は共重合したビニル系重合体を使用できる。上記スチレン単量体としては、例えばスチレン及びその置換体がある。上記アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等がある。上記共重合体は、スチレン系成分を50～95重量%含むことが好ましい。

【0079】結着剤樹脂は、必要により、上記ビニル系重合体とともにポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、

【0080】本発明に係る黒色トナーの流動性は、流動性指数が70～100、好ましくは75～100の範囲である。殊に、黒色複合非磁性粒子粉末を複合体粒子の内部に含有させるとともに複合体粒子表面に露出させ、更に複合体粒子表面に付着・存在させた本発明に係る黒色トナーの場合には、より優れた流動性が得られ、流動性指数が80～100の範囲のものが得られる。黒色トナーの流動性指数が70未満の場合には、流動性が十分とはいえない。

【0081】本発明に係る黒色トナーの黒色度はL*値が40.0以下である。40.0を超える場合には、明度が高くなり、黒色度が十分とはいえない。黒色度の好ましい上限値はL*値が35.0であり、より好ましくは30.0である。下限値はL*値が16.0程度である。

【0082】本発明に係る黒色トナーの体積固有抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは、 $5.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。殊に、黒色複合非磁性粒子粉末を複合体粒子の内部に含有させるとともに複合体

粒子表面に露出させ、更に複合体粒子表面に付着・存在させた本発明に係る黒色トナーの場合には、 $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と、より高い体積固有抵抗値が得られる。黒色トナーの体積固有抵抗値が $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である場合は、トナーの使用環境によって帯電量が変化しやすく特性が不安定となりやすい。上限値は $1.0 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満である。

【0083】次に、本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末の製造法について述べる。

【0084】本発明における等方性状の芯粒子粉末である粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末は、第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリとを反応して得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化する、所謂、湿式法により得られた粒状マグネタイト粒子粉末を全Feに対し8～150原子%のマンガ化合物で被覆した粒状マグネタイト粒子粉末又は上記湿式反応をマンガの存在下で行うことにより得られたFeに対し8～150原子%のマンガを含有する粒状マグネタイト粒子粉末を、空气中750～1000℃で加熱処理することにより得られる。得られる粒状マンガ含有ヘマタイト粒子粉末の黒色度を考慮すれば、後者が好ましい。

【0085】本発明における異方性状の芯粒子粉末である針状又は紡錘状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末は、後出の方法により得られる全Feに対し8～150原子%のマンガを含有する針状又は紡錘状の含水酸化鉄粒子粉末を空气中400～800℃で加熱脱水処理することにより得ることができる。

【0086】本発明における異方性状の芯粒子粉末である針状又は紡錘状のマンガ含有含水酸化鉄粒子粉末は、第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリ、炭酸アルカリ又は水酸化アルカリ・炭酸アルカリとを反応して得られる水酸化第一鉄コロイド、炭酸鉄及び鉄含有沈殿物のいずれかを含む懸濁液中に酸素含有ガスを通気し、酸化して針状又は紡錘状含水酸化鉄粒子粉末を生成させるにあたり、全Feに対し8～150原子%のマンガの存在下で反応させることにより得られる。

【0087】芯粒子粉末の粒子表面への微粒子粉末の付着・存在は、芯粒子粉末とSi, Zr, Ti, Al, Ceの酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末とを機械的に混合攪拌するか、あるいは芯粒子粉末と該微粒子粉末を含むコロイド溶液とを機械的に混合攪拌した後乾燥すればよい。芯粒子粉末の粒子表面への微粒子粉末の均一処理を考慮すれば、微粒子粉末を含むコロイド溶液を用いる方が好ましい。

【0088】微粒子粉末としては、合成したもの、市販のもの等いずれをも使用することができる。微粒子粉末を含むコロイド溶液としては、二酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、含水酸化ジルコニウム、二酸化チタン、酸化アルミニウム、水和アルミナ、二酸化セリウム等の各微

粒子粉末を含むコロイド溶液がある。

【0089】Siの酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末を含むコロイド溶液としては、スノーテックス-XS、スノーテックス-S、スノーテックスUP、スノーテックス-20、スノーテックス-30、スノーテックス-40、スノーテックス-C、スノーテックス-N、スノーテックス-O、スノーテックス-SS、スノーテックス-20L、スノーテックス-OL等（いずれも商品名、日産化学工業株式会社製）を使用することができる。得られる黒色複合非磁性粒子粉末の流動性改善効果を考慮すれば、スノーテックス-XS、スノーテックス-S、スノーテックスUP及びスノーテックス-Sが好ましい。

【0090】Zrの酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末を含むコロイド溶液としては、NZS-20A、NZS-30A、NZS-30B等（いずれも商品名、日産化学工業株式会社製）を使用することができる。

【0091】Tiの酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末を含むコロイド溶液としては、STS-01、STS-02等（いずれも商品名、石原産業株式会社製）を使用することができる。

【0092】Alの酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末を含むコロイド溶液としては、AS-100、AS-200、AS-520等（いずれも商品名、日産化学工業株式会社製）を使用することができる。

【0093】Ceの酸化物微粒子粉末又は含水酸化物微粒子粉末を含むコロイド溶液としては、セリアゾル溶液（日産化学工業株式会社製）を使用することができる。

【0094】微粒子粉末を含むコロイド溶液の添加量は、芯粒子粉末に対して、コロイド溶液に含まれる微粒子粉末がSiO₂換算、ZrO₂換算、TiO₂換算、Al₂O₃換算又はCeO₂換算で0.1～50重量部の範囲が好ましい。0.1重量部未満の場合には、芯粒子粉末に対して微粒子粉末の存在量が不十分であるため、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の流動性を十分向上させることが困難である。50重量部を超える場合には、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の流動性を十分向上させることは可能であるが、微粒子粉末が芯粒子粉末の粒子表面から脱離しやすくなり、その結果、体積固有抵抗値が低下するとともに、黒色トナーの製造時における結着剤樹脂中での分散性が低下する場合がある。

【0095】微粒子粉末を芯粒子粉末の粒子表面に均一に存在させるためには、芯粒子粉末の凝集をあらかじめ粉砕機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。混合攪拌のための機器としては、エッジランナー、ヘンシェルミキサー等を使用することが出来る。

【0096】混合攪拌時における条件は、芯粒子粉末の粒子表面に微粒子粉末ができるだけ均一に存在するように量割合、線荷重、攪拌速度、混合攪拌時間等を適宜調

整すればよく、処理時間は20分間以上が好ましい。

【0097】粒子表面に微粒子粉末が存在している芯粒子粉末へのメチルヒドロジェンポリシロキサンによる被覆処理は、粒子表面に微粒子粉末が存在している芯粒子粉末とメチルヒドロジェンポリシロキサンとを機械的に混合攪拌したり、粒子表面に微粒子粉末が存在している芯粒子粉末にメチルヒドロジェンポリシロキサンを噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加したメチルヒドロジェンポリシロキサンは、ほぼ全量が粒子表面に微粒子粉末が存在している芯粒子粉末の粒子表面に被覆される。

【0098】次いで、粒子表面に微粒子粉末が存在し、更にメチルヒドロジェンポリシロキサンで被覆されている芯粒子粉末を乾燥して、本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末を得る。

【0099】メチルヒドロジェンポリシロキサンの添加量は、粒子表面に微粒子粉末が存在している芯粒子粉末100重量部に対して0.1～50重量部が好ましい。0.1重量部未満の場合には、粒子表面に微粒子粉末が存在している芯粒子粉末を被覆するには不十分な量であり、黒色トナーの製造時において微粒子粉末が芯粒子粉末の粒子表面から脱離するため、流動性の優れた黒色トナーが得られにくい。また、メチルヒドロジェンポリシロキサンで被覆しきれなかった微粒子粉末が芯粒子粉末の粒子表面に露出しているため、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の体積固有抵抗値が低下する。50重量部を超える場合には、得られる黒色複合非磁性粒子粉末の粒子表面における凹凸が明瞭ではなくなるので、流動性が低下する。また、体積固有抵抗値の向上効果が飽和するので必要以上に被覆する意味がない。

【0100】混合攪拌時における条件は、粒子表面に微粒子粉末が存在している芯粒子粉末にメチルヒドロジェンポリシロキサンができるだけ均一に被覆されるように量割合、線荷重、攪拌速度、混合攪拌時間等を適宜調整すればよく、処理時間は20分間以上が好ましい。

【0101】芯粒子粉末は、必要により、微粒子粉末を付着・存在させるに先立ってあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる1種又は2種以上の化合物で被覆しておいてもよい。

【0102】アルミニウムの水酸化物等による被覆は、芯粒子粉末を分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後にpH値を調整することにより、前記芯粒子粉末の粒子表面を、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる1種又は2種以上の化合物で被覆し、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉砕する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0103】アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が使用できる。

【0104】アルミニウム化合物の添加量は、芯粒子粉末に対してAl換算で0.01～50重量%である。

0.01重量%未満である場合には微粒子粉末のより均一な付着処理による流動性改善効果を得るために十分な量のアルミニウムの水酸化物等を粒子表面に被覆することが困難である。50重量%を超える場合には、被覆したことによる流動性改善効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。

【0105】ケイ素化合物としては、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が使用できる。

【0106】ケイ素化合物の添加量は、芯粒子粉末に対してSiO₂換算で0.01～50重量%である。0.01重量%未満である場合には、微粒子粉末のより均一な付着処理による流動性改善効果を得るために十分な量のケイ素の酸化物等を粒子表面に被覆することが困難である。50重量%を超える場合には、被覆したことによる流動性改善効果が飽和するため必要以上に添加する意味がない。

【0107】アルミニウム化合物とケイ素化合物とを併せて使用する場合は、添加量は、芯粒子粉末に対し、Al換算量とSiO₂換算量との総和で0.01～50重量%が好ましい。

【0108】次に、本発明に係る黒色トナーの製造法について述べる。

【0109】黒色複合非磁性粒子粉末が複合体粒子内部に含有されているとともに複合体粒子表面に露出している本発明に係る黒色トナーは、所定量の結着剤樹脂と所定量の黒色複合非磁性粒子粉末とを混合、混練、粉碎による公知の方法によって製造することができる。具体的には、黒色複合非磁性粒子粉末と結着剤樹脂とを、必要により更に離型剤、着色剤、荷電制御剤、その他の添加剤等を添加した混合物を混合機により十分に混合した後、加熱混練機によって樹脂等を溶融、混練して相溶化させた中に黒色複合非磁性粒子粉末等を分散させ、次いで、冷却固化して樹脂混練物を得、該樹脂混練物を粉碎及び分級を行って所望の粒子サイズを有する黒色トナーを得ることができる。

【0110】前記混合機としては、ヘンシェルミキサー、ボールミル等を使用することができる。前記加熱混練機としては、ロールミル、ニーダー、二軸エクストルーダー等を使用することができる。前記粉碎は、カッターミル、ジェットミル等の粉碎機によって行うことができ、前記分級も特許第2683142号公報等に記載の通り、公知の風力分級等により行うことができる。

【0111】上記公知の方法以外の方法としては、懸濁

重合法又は乳化重合法がある。懸濁重合法においては、重合性単量体と黒色複合非磁性粒子粉末とを、必要により更に、着色剤、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を添加した混合物を溶解又は分散させた単量体組成物を、懸濁安定剤を含む水相中に攪拌しながら添加して造粒し、重合させて所望の粒子サイズを有する黒色トナーを形成することができる。

【0112】乳化重合法においては、単量体と黒色複合非磁性粒子粉末とを、必要により更に着色剤、重合開始剤などを水中に分散させて重合を行う過程に乳化剤を添加することによって所望の粒子サイズを有する黒色トナーを形成することができる。

【0113】黒色複合非磁性粒子粉末が複合体粒子表面に付着している本発明に係る黒色トナーは、所定量の複合体粒子と所定量の黒色複合非磁性粒子粉末とを混合することによる公知の方法によって製造することができる。具体的には、黒色複合非磁性粒子粉末と複合体粒子とを混合機により十分に混合することによって得ることができる。前記混合機としては、ヘンシェルミキサー、ボールミル等を使用することができる。

【0114】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0115】芯粒子粉末及び黒色複合非磁性粒子粉末の各粒子の平均粒子径又は平均長軸径及び平均短軸径は、電子顕微鏡写真(×20000)を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約350個について定方向径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0116】球形度は、等方性粒子粉末の平均最長径と平均最短径の比で、軸比は、異方性粒子粉末の平均長軸径と平均短軸径との比で示した。

【0117】芯粒子粉末及び黒色複合非磁性粒子粉末の粒子サイズの幾何標準偏差値は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子の粒子径(長軸径)を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の粒子径(長軸径)と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の粒子径(長軸径)を、縦軸に所定の粒子径(長軸径)区間のそれぞれに属する粒子の累積個数(積算フルイ下)を百分率でプロットする。

【0118】そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する粒子径(長軸径)の値を読みとり、幾何標準偏差値=積算フルイ下84.13%における粒子径(長軸径)/積算フルイ下50%における粒子径(長軸径)(幾何平均径)に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が1に近いほど、粒子粉末の粒子径(長軸径)の粒度分布が優れていることを意味する。

【0119】比表面積はBET法により測定した値で示

した。

【0120】芯粒子粉末の粒子内部や粒子表面に存在するMn量、芯粒子粉末の粒子表面に被覆されているAl量及びSi量、芯粒子粉末の粒子表面に存在するSi量、Al量、Ti量、Zr量及びCe量並びに芯粒子粉末の粒子表面に被覆されているメチルヒドロジェンポリシロキサンに含有されるSi量のそれぞれは、「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業株式会社製)を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した。

【0121】尚、芯粒子粉末の粒子表面に被覆、存在しているケイ素の酸化物、ケイ素の水酸化物、Siの酸化物微粒子粉末、Siの含水酸化物微粒子粉末及びメチルヒドロジェンポリシロキサンに含有されるSiの各Si量は、処理工程後の各段階でSi量を測定し、その測定値から処理工程前の段階で測定したSi量を差し引いた値で示した。芯粒子の粒子表面に被覆、存在しているアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、Alの酸化物微粒子粉末及びAlの含水酸化物微粒子粉末の各Al量も上記Si量と同様に求めて示した。

【0122】芯粒子粉末、黒色複合非磁性粒子粉末及び黒色トナーの流動性は、パウダテスト(商品名、ホンカワミクロン株式会社製)を用いて、安息角(度)、圧縮度(%)、スパチュラ角(度)、凝集度の各粉体特性値を測定し、該各測定値を同一基準の数値に置き換えた各々の指数を求め、各々の指数を合計した流動性指数で示した。流動性指数が100に近い程、流動性が優れていることを意味する。

【0123】芯粒子粉末、黒色複合非磁性粒子粉末及び黒色トナーの黒色度は、試料0.5gとヒマシ油1.5ccとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に6milのアプリーターを用いて塗布した塗布片(塗膜厚み:約30μm)を作製し、該塗料片について、多光源分光測色計MSC-I S-2D(スガ試験機株式会社製)を用いて測定を行い、JIS Z 8729に定めるところに従って表色指数L*値で示した。

【0124】ここでL*値は、明度を表わし、L*値が小さいほど黒色度が優れていることを示す。

【0125】芯粒子粉末、黒色複合非磁性粒子粉末及び黒色トナーの体積固有抵抗値は、下記の方法によって求めた。

【0126】まず、試料0.5gを測り取り、KBr錠剤成形器(株式会社島津製作所製)を用いて、140Kg/cm²の圧力で加圧成形を行い、円柱状の被測定試料を作製し、被測定試料を温度25℃、相対湿度60%の環境下に12時間以上暴露した後、この被測定試料をステンレス電極の間にセットし、電気抵抗測定装置(model 4329A 横河北辰電気株式会社製)で1

5Vの電圧を印加して抵抗値R(Ω)を測定した。

【0127】次いで、被測定(円柱状)試料の上面の面積A(cm²)と厚みt(cm)を測定し、次にそれぞれの測定値を挿入して、体積固有抵抗値X(Ω・cm)を求めた。

$$X(\Omega \cdot \text{cm}) = R \times (A/t)$$

【0128】黒色トナーの平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(model HELOS LA/K A、SYMPATEC社製)を用いて測定した。

【0129】黒色複合非磁性粒子粉末の結着剤樹脂への分散性は、得られた黒色トナーの断面を光学顕微鏡(オリンパス光学工業社製、BH-2)を用いて撮影し、得られた顕微鏡写真(×200倍)における未分散の凝集粒子の個数を計数することで判定し、5段階で評価した。5が最も分散状態が良い事を示す。

1:0.25mm²当たり50個以上

2:0.25mm²当たり10個以上50個未満

3:0.25mm²当たり5個以上10個未満

4:0.25mm²当たり1個以上5個未満

5:未分散物認められず

【0130】<黒色複合非磁性粒子粉末の製造>図1の電子顕微鏡写真(×20000)に示す粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末(平均粒子径0.30μm、球形度1.3、幾何標準偏差値1.46、BET比表面積3.6m²/g、Mn含有量13.3重量%、流動性指数36、黒色度L*値22.6、体積固有抵抗値3.8×10⁷Ω・cm)20kgを、凝集を解きほぐすために、純水150lに攪拌機を用いて遊返し、更に、「TKパイプラインホモミキサー」(製品名、特殊機化工業株式会社製)を3回通して粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを得た。

【0131】次いで、この粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを横型サンドグラインダー「マイティーミルMHG-1.5L」(製品名、井上製作所株式会社製)を用いて、軸回転数2000rpmにおいて5回パスさせて、粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末を含む分散スラリーを得た。

【0132】得られた分散スラリーは、325mesh(目開き44μm)における篩残分は0%であった。この分散スラリーを濾別、水洗して、粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末のケーキを得た。この粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末のケーキを120℃で乾燥した後、乾燥粉末11.0kgをエッジランナー「MPUV-2型」(製品名、株式会社松本鋳造鉄工所製)に投入して、30kg/cmで30分間混合攪拌を行い、粒子の凝集を軽く解きほぐした。

【0133】次に、平均粒子径0.005μmの酸化ケイ素微粒子粉末を含むコロイダルシリカ溶液(SiO₂含有量20重量%)スノーテックス-XS(商品名、日産化学工業株式会社製)2750gをエッジランナーを

稼働させながら粒子の凝集を解きほぐした上記粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末に添加し、引き続き60kg/cmの線荷重で60分間混合攪拌してマンガ含有ヘマタイト粒子粉末の粒子表面に酸化ケイ素微粒子粉末を付着させた。得られた黒色粒子粉末は、蛍光X線分析の結果、酸化ケイ素微粒子粉末の存在量が、酸化ケイ素微粒子粉末が存在する粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末に対してSiO₂換算で4.52重量%であった。

【0134】また、図2の電子顕微鏡写真(×2000)に示す通り、添加した酸化ケイ素微粒子粉末の存在が認められないことから、添加した酸化ケイ素微粒子粉末はほぼ全量が粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末の粒子表面に存在していることが認められた。

【0135】次に、メチルヒドロジェンポリシロキサンTSF484(商品名、東芝シリコン株式会社製)550gを、エッジランナーを稼働させながら10分間かけて添加し、更に60kg/cmの線荷重で60分間、混合攪拌を行い、粒子表面に酸化ケイ素微粒子粉末が存在している粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末の粒子表面をメチルヒドロジェンポリシロキサンで被覆し、次いで、乾燥機を用いて80℃で180分間乾燥し、残留した水分等を揮散させて、粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末の粒子表面とメチルヒドロジェンポリシロキサン被覆との間に酸化ケイ素微粒子粉末が存在している黒色複合非磁性粒子粉末を得た。

【0136】この黒色複合非磁性粒子粉末は、図3の電子顕微鏡写真(×20000)に示す通り、メチルヒドロジェンポリシロキサンによる被覆処理後も酸化ケイ素微粒子粉末の存在が認められないことから、添加した酸化ケイ素微粒子粉末は、ほぼ全量が粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末の粒子表面とメチルヒドロジェンポリシロキサン被覆との間に付着・存在していることが認められた。得られた黒色複合非磁性粒子粉末の平均粒子径は0.31μm、球形度は1.3、幾何標準偏差値は1.46、BET比表面積は14.6m²/g、流動性指数は51、黒色度L*値は22.8、体積固有抵抗値は3.6×10¹⁰Ω・cmであった。蛍光X線分析の結果、メチルヒドロジェンポリシロキサンの被覆量はSiO₂換算で4.66重量%であった。

【0137】尚、参考のために、前記の粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末と前記の酸化ケイ素微粒子粉末を含むコロイダルシリカ溶液とを用いて、粉体ミキサーを用いて30分間混合攪拌することによって得られた黒色粒子粉末の電子顕微鏡写真(×20000)を図4に示す。図4に示す通り、酸化ケイ素微粒子粉末は粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子の粒子表面に付着・存在しておらず、粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末との混合粒子粉末であることが認められた。

【0138】<黒色複合非磁性粒子粉末を用いた黒色ト

ナーの製造>

<黒色トナー(I)>上記黒色複合非磁性粒子粉末150g、スチレン-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合樹脂(分子量150,000、スチレン/ブチルアクリレート/メチルメタクリレート=87.0/12.5/0.5)765g、ポリプロピレンワックス(分子量3,000)85g及び帯電制御剤15gをヘンシェルミキサーに投入し、槽内温度60℃において15分間攪拌混合して混合物を得た。得られた混合物を連続型二軸混練機(T-1)で140℃において熔融混練を行い混練物を得、次いで、該混練物を空気中で冷却、粗粉碎、微粉碎した後、分級し、黒色トナー(I)を得た。

【0139】得られた黒色トナー(I)は、平均粒子径が10.1μm、分散性が5、流動性指数78、黒色度L*23.1、体積固有抵抗値6.8×10¹⁴Ω・cmであった。

【0140】<黒色トナー(II)>粒状のマンガ含有ヘマタイト粒子粉末(球形度1.3、平均粒子径0.30μm、幾何標準偏差値1.46、BET比表面積値3.6m²/g、Mn含有量13.3重量%、流動性指数36、黒色度L*値22.6、体積固有抵抗値3.8×10⁷Ω・cm)150g、スチレン-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合樹脂(分子量130,000、スチレン/ブチルアクリレート/メチルメタクリレート=82.0/16.5/1.5)765g、ポリプロピレンワックス(分子量3,000)85g及び帯電制御剤15gをヘンシェルミキサーに投入し、槽内温度60℃において15分間攪拌混合して混合物を得た。得られた混合物を連続型二軸混練機(T-1)で140℃において熔融混練を行って混練物を得、次いで、該混練物を空気中で冷却、粗粉碎、微粉碎した後、分級して複合体粒子を得た。

【0141】得られた複合体粒子101.5g及び前記黒色複合非磁性粒子粉末1.0gを卓上ミニ粉碎機D150A(タニナカ(株)製)に入れて、1分間分散混合を行い、複合体粒子の表面に黒色複合非磁性粒子粉末を付着させて黒色トナー(III)を得た。

【0142】得られた黒色トナー(III)は、平均粒子径が10.0μm、流動性指数が76、黒色度L*値が22.9、体積固有抵抗値が5.6×10¹⁴Ω・cmであった。

【0143】<黒色トナー(III)>前記黒色トナー(I)101.5g及び前記黒色複合非磁性粒子粉末1.0gを卓上ミニ粉碎機D150A(タニナカ(株)製)に入れて、1分間分散混合を行い、黒色トナー(I)の表面に黒色複合非磁性粒子粉末を付着させて黒色トナー(III)を得た。

【0144】得られた黒色トナー(III)は、平均粒子径が10.1μm、流動性指数が89、黒色度L*値

が 21.8、体積固有抵抗値が $9.8 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0145】

【作用】本発明において最も重要な点は、黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面、必要により、該粒子粉末の粒子表面に被覆されているアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物被覆表面のいずれかの表面と該表面を被覆しているメチルヒドロジェンポリシロキサンとの間に、微粒子粉末が存在している平均粒子径 0.08～1.0 μm の黒色複合非磁性粒子粉末は、流動性が優れていると共に黒色トナー中に多量に含有させた場合にも黒色トナーの帯電量の低下を抑制することが可能である高い体積固有抵抗値を有しているという事実である。

【0146】本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末の流動性が優れている理由について、本発明者は、黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面に微粒子粉末が均一、且つ、多量に存在していることにより、多数の微細な凹凸を形成しているによるものと考えている。

【0147】本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末の体積固有抵抗値が高い理由については未だ明らかではないが、本発明者は、後出比較例に示す通り、芯粒子粉末の粒子表面に微粒子粉末のみを存在させた場合、芯粒子粉末の粒子表面にメチルヒドロジェンポリシロキサンのみを被覆した場合、芯粒子粉末の粒子表面にメチルヒドロジェンポリシロキサンを被覆し、該被覆の上に微粒子粉末を存在させた場合、芯粒子粉末の粒子表面と該粒子表面を被覆しているメチルヒドロジェンポリシロキサンとの間に特定量の酸化ケイ素微粒子粉末が存在しているが、メチルヒドロジェンポリシロキサンの量が少なく微粒子粉末を十分に被覆できていない場合には、高い体積固有抵抗値が得られないことから、特定量のメチルヒドロジェンポリシロキサンと該メチルヒドロジェンポリシロキサンによって被覆されている微粒子粉末との相乗効果によるものと考えている。

【0148】なお、本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末は、微粒子粉末及びメチルヒドロジェンポリシロキ

サンが透明であるため、芯粒子粉末である黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末が有する黒さを低減することがないので、黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の黒色度と同程度の優れた黒色度を有している。

【0149】本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末を多量に含有させた場合にも黒色トナーの帯電量の低下を抑制することが可能である理由について、本発明者は、本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末は、上述した通り、粒子粉末自体が高い体積固有抵抗値を有していることによるものと考えている。

【0150】そして、本発明に係る黒色トナーは、流動性が優れているとともに、上記黒色複合非磁性粒子粉末を多量に含有させた場合にも高い体積固有抵抗値を有しているという事実である。

【0151】本発明に係る黒色トナーの流動性が優れている理由について、本発明者は、微粒子粉末が均一に存在している黒色複合非磁性粒子粉末を黒色トナーに配合させたことにより、黒色トナー表面に多数の微細な凹凸を形成していることによるものと考えている。

【0152】本発明に係る黒色トナーが高い体積固有抵抗値を有している理由について、本発明者は、黒色トナー中に黒色顔料として通常 5～30 重量%添加される $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の低い体積固有抵抗値を有するカーボンブラック微粒子粉末に換わり、 $3.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高い体積固有抵抗値を有する本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末を黒色トナー中に配合させたことによるものと考えている。

【0153】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0154】芯粒子粉末 1～4

公知の製造方法で得られた各種の黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末を準備し、上記発明の実施の形態と同様にして凝集が解きほぐされた黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末を得た。

【0155】これら黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の諸特性を表 1 に示す。

【0156】

【表 1】

| 芯粒子 | 芯粒子粉末の特性 | | | | | | | | | |
|-------|--------------|------|--------------------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------|------------------|-------------------|---|
| | 種類 | 粒子形状 | 平均 粒子径 (μm) | 球形度 (軸比) (-) | 幾何標準 偏差値 (-) | BET比 表面積値 (m^2/g) | Mn 含有量 (重量%) | 流動性 指数 (-) | 黒色度 L*値 (-) | 体積固有 抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) |
| 芯粒子 1 | Mn 含有ヘマタイト粒子 | 粒状 | 0.32 | 1.3 | 1.49 | 3.1 | 13.1 | 31 | 22.4 | 4.6×10^7 |
| "2 | Mn 含有ヘマタイト粒子 | 粒状 | 0.18 | 1.3 | 1.41 | 7.8 | 15.6 | 34 | 24.4 | 4.4×10^7 |
| "3 | Mn 含有ゲータイト粒子 | 針状 | 0.28 | 7.3 | 1.38 | 84.3 | 17.6 | 38 | 26.5 | 9.6×10^6 |
| "4 | Mn 含有ヘマタイト粒子 | 紡錘状 | 0.20 | 6.7 | 1.41 | 45.8 | 13.6 | 36 | 24.9 | 3.2×10^7 |

【0157】芯粒子 5

凝集が解きほぐされた粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末（芯粒子粉末 1）20 kg と水 150 l とを用い

て、前記発明の実施の形態と同様にして粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末を含むスラリーを得た。得られた粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末を含む再分散

スラリーのpH値を水酸化ナトリウム水溶液を用いて10.5に調整し、次いで、該スラリーに水を加えスラリー濃度を98g/lに調整した。このスラリー150lを加熱して60℃とし、このスラリー中に1.0mol/lのNaAlO₂溶液5444ml（粒状マのマンガ含有ヘマタイト粒子粉末に対してAl換算で1.0重量%に相当する）を加え、30分間保持した後、酢酸を用いてpH値を7.5に調整した。この状態で30分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアル

ミニウムの水酸化物により被覆されている粒状のマング含有ヘマタイト粒子を得た。

【0158】この時の主要製造条件を表2に、得られた粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されている粒状のマング含有ヘマタイト粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0159】

【表2】

| 芯粒子 | 芯粒子の種類 | 表面処理工程 | | | | | |
|------|--------|--------------------|------------------------|------------|------------------------|------------------------|--------------|
| | | 添加物 | | | 被覆物 | | |
| | | 種類 | 換算元素 | 量 (重量%) | 種類 | 換算元素 | 量 (重量%) |
| 芯粒子5 | 芯粒子1 | アルミン酸ナトリウム | Al | 1.0 | アルミニウムの水酸化物 | Al | 0.98 |
| #6 | #2 | 3号水ガラス | SiO ₂ | 0.2 | ケイ素の酸化物 | SiO ₂ | 0.18 |
| #7 | #3 | 硫酸アルミニウム 3号水ガラス | Al SiO ₂ | 1.0 0.4 | アルミニウムの水酸化物 ケイ素の酸化物 | Al SiO ₂ | 0.98 0.38 |
| #8 | #4 | アルミン酸ナトリウム | Al | 1.0 | アルミニウムの水酸化物 | Al | 0.98 |

【0160】

20 【表3】

| 芯粒子 | 表面処理済芯粒子粉末の特性 | | | | | | | |
|------|-------------------|-------------|-------------|-------------------------------------|--------------------|-----------|------------|-----------------------|
| | 平均 粒子径 (μm) | 球形度 (軸比) | 幾何標準 偏差値 | BET比 表面積値 (m ² /g) | Mn 含有量 (重量%) | 流動性 指数 | 黒色度 L*値 | 体積固有 抵抗値 (Ω・cm) |
| 芯粒子5 | 0.32 | 1.3 | 1.47 | 4.6 | 12.9 | 30 | 22.7 | 4.8×10 ⁷ |
| #6 | 0.18 | 1.3 | 1.40 | 7.5 | 15.6 | 35 | 25.1 | 4.6×10 ⁷ |
| #7 | 0.28 | 7.3 | 1.38 | 82.1 | 17.4 | 38 | 26.8 | 1.3×10 ⁷ |
| #8 | 0.20 | 6.7 | 1.41 | 45.8 | 13.4 | 37 | 24.8 | 4.5×10 ⁷ |

【0161】芯粒子粉末6～8

芯粒子の種類、表面処理工程における添加物の種類、量を種々変えた以外は上記芯粒子粉末5と同様にして表面処理済黒色ヘマタイト粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末を得た。

【0162】この時の主要処理条件を表2に、得られた表面処理済芯粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0163】実施例1～14、比較例1～5

芯粒子粉末の種類、微粒子粉末の付着工程における微粒子粉末を含むコロイド溶液の添加の有無、種類及び添加量、エッジランナーによる処理条件、メチルヒドロジェンポリシロキサン付着工程におけるメチルヒドロジェンポリシロキサンの種類及び添加量、エッジランナーによる処理条件を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして黒色複合非磁性粒子粉末を得た。実施例1～14の各実施例で得られた黒色複合非磁性粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、微粒子粉末がほとんど

認められないことから、微粒子粉末のほぼ全量が、芯粒子粉末の粒子表面とメチルヒドロジェンポリシロキサン被覆との間に付着・存在していることが認められた。

【0164】尚、実施例9乃至12の各実施例で得られた黒色複合非磁性粒子粉末の電子顕微鏡写真を図5乃至図8の各図に示す。

【0165】尚、比較例5は、黒色ヘマタイト粒子粉末の粒子表面にメチルヒドロジェンポリシロキサンを被覆処理し、次いで、酸化ケイ素微粒子粉末を存在させたものである。

【0166】尚、使用した微粒子粉末の種類及び諸特性を表4に示す。

【0167】この時の主要処理条件を表5に、得られた黒色複合非磁性粒子粉末の諸特性を表6に示す。

【0168】

【表4】

| 微粒子粉末 | | | | |
|------------|---|----------|----------------------------|--------------------|
| 種類 | | 微粒子粉末の特性 | | |
| | | 粒子形状 | 平均粒子径 (μm) | 幾何標準 偏差値 (-) |
| 酸化ケイ素微粒子A | スノーテックス-XS (SiO_2 濃度20%, 日産化学工業(株)製) | 粒状 | 0.005 | 1.46 |
| "B | スノーテックス-S (SiO_2 濃度20%, 日産化学工業(株)製) | 粒状 | 0.015 | 1.45 |
| "C | スノーテックス-UP (SiO_2 濃度20%, 日産化学工業(株)製) | 細長状 | 0.070 | 2.56 |
| 水和アルミナ微粒子D | AS-520 (Al_2O_3 濃度20%, 日産化学工業(株)製) | 粒状 | 0.015 | 2.14 |
| チタニア微粒子E | STS-01 (TiO_2 濃度30%, 石原産業(株)製) | 粒状 | 0.007 | 1.56 |
| ジルコニア微粒子F | NZS-30A (ZrO_2 濃度30%, 日産化学工業(株)製) | 粒状 | 0.070 | 1.63 |
| セリア微粒子G | セリアノル (CeO_2 濃度20%, 日産化学工業(株)製) | 粒状 | 0.010 | 1.46 |

【0169】

【表5】

| 実施例 及び 比較例 | 芯粒子 の種類 | 黒色複合非磁性粒子粉末の製造 | | | | | | | | | |
|------------------|------------|-------------------------|--------------|---------------------------|-------------|---|-------------------|--------------|---------------------------|-------------|-----------------------------------|
| | | 微粒子粉末を含むコロイド溶液の添加 | | | | | メチルハイドロジェンポリシロキサン | | | | |
| | | コロイド溶液 | | エッジランナー処理 | | 存在量 (重量%) | メチルハイドロジェンポリシロキサン | | エッジランナー処理 | | 総重量 SiO_2 換算 (重量%) |
| | | 種類 | 添加量 (重量部) | 線荷重 (Kg/cm) | 時間 (min) | | 種類 | 添加量 (重量部) | 線荷重 (Kg/cm) | 時間 (min) | |
| 実施例1 | 芯粒子1 | 酸化ケイ素微粒子A | 25.0 | 60 | 30 | SiO_2 4.55 | TSP484 | 5.0 | 60 | 30 | 4.71 |
| "2 | "2 | "A | 20.0 | 60 | 30 | SiO_2 3.69 | " | 1.0 | 75 | 20 | 0.98 |
| "3 | "3 | "B | 10.0 | 45 | 60 | SiO_2 1.92 | TSP483 | 10.0 | 45 | 45 | 9.02 |
| "4 | "4 | "C | 5.0 | 60 | 30 | SiO_2 0.98 | TSP484 | 2.0 | 60 | 45 | 1.90 |
| "5 | "5 | "A | 25.0 | 75 | 20 | SiO_2 4.68 | " | 5.0 | 60 | 60 | 4.73 |
| "6 | "6 | "A | 10.0 | 45 | 60 | SiO_2 1.92 | " | 10.0 | 60 | 30 | 9.01 |
| "7 | "7 | "B | 5.0 | 60 | 30 | SiO_2 0.98 | TSP483 | 6.0 | 60 | 30 | 5.61 |
| "8 | "8 | "C | 18.0 | 60 | 30 | SiO_2 3.35 | TSP484 | 5.0 | 60 | 30 | 4.73 |
| "9 | "1 | 水和アルミナ微粒子D | 25.0 | 60 | 30 | Al_2O_3 4.58 | " | 5.0 | 45 | 45 | 4.72 |
| "10 | "2 | チタニア微粒子E | 10.0 | 45 | 30 | TiO_2 2.90 | " | 3.0 | 60 | 30 | 2.88 |
| "11 | "3 | ジルコニア微粒子F | 15.0 | 30 | 60 | ZrO_2 4.28 | " | 10.0 | 30 | 30 | 9.00 |
| "12 | "4 | セリア微粒子G | 10.0 | 45 | 45 | CeO_2 1.94 | " | 2.5 | 45 | 60 | 2.39 |
| "13 | "5 | 酸化ケイ素微粒子A 水和アルミナ微粒子D | 15.0 10.0 | 60 | 30 | SiO_2 2.90 Al_2O_3 1.91 | " | 7.5 | 60 | 30 | 6.92 |
| "14 | "6 | 酸化ケイ素微粒子A ジルコニア微粒子F | 5.0 10.0 | 45 | 30 | SiO_2 0.96 ZrO_2 2.85 | " | 10.0 | 30 | 60 | 9.02 |
| 比較例1 | "1 | — | — | — | — | — | " | 7.5 | 45 | 60 | 6.91 |
| "2 | "1 | 酸化ケイ素微粒子A | 10.0 | 60 | 30 | SiO_2 1.95 | — | — | — | — | — |
| "3 | "1 | "A | 5.0 | 60 | 30 | SiO_2 0.96 | TSP484 | 0.005 | 60 | 30 | 0.005 |
| "4 | "1 | "A | 0.1 | 60 | 30 | SiO_2 2.0×10^{-4} | " | 2.0 | 60 | 30 | 1.91 |
| "5 | "1 | "A | 10.0 | 60 | 30 | SiO_2 1.94 | " | 2.0 | 60 | 30 | 1.93 |

30

【0170】

【表6】

| 実施例 及び 比較例 | 黒色複合非磁性粒子粉末の特性 | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------|------------------|-------------------|---|
| | 平均 粒子径 (μm) | 球形度 (軸比) (-) | 幾何標準 偏差値 (-) | BET比 表面積値 (m^2/g) | Mn 含有量 (重量%) | 流動性 指数 (-) | 黒色度 L*値 (-) | 体積固有 抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$) |
| 実施例1 | 0.32 | 1.3 | 1.49 | 7.8 | 11.9 | 49 | 22.9 | 2.3×10^{10} |
| " 2 | 0.19 | 1.3 | 1.41 | 10.5 | 14.7 | 50 | 24.8 | 1.1×10^{10} |
| " 3 | 0.29 | 7.3 | 1.38 | 53.5 | 15.7 | 55 | 26.9 | 9.5×10^9 |
| " 4 | 0.20 | 6.7 | 1.41 | 25.9 | 11.9 | 59 | 25.5 | 8.6×10^9 |
| " 5 | 0.32 | 1.3 | 1.49 | 8.9 | 11.6 | 51 | 23.5 | 5.4×10^{10} |
| " 6 | 0.19 | 1.3 | 1.41 | 11.2 | 13.0 | 53 | 25.6 | 3.6×10^{10} |
| " 7 | 0.29 | 7.3 | 1.38 | 58.5 | 14.1 | 56 | 27.3 | 2.0×10^{10} |
| " 8 | 0.20 | 6.7 | 1.41 | 21.4 | 11.5 | 61 | 25.3 | 1.2×10^{10} |
| " 9 | 0.32 | 1.3 | 1.49 | 8.3 | 11.7 | 51 | 22.8 | 1.6×10^{10} |
| " 10 | 0.19 | 1.3 | 1.42 | 12.3 | 14.7 | 53 | 24.9 | 1.2×10^{10} |
| " 11 | 0.28 | 7.3 | 1.38 | 62.8 | 15.6 | 56 | 26.8 | 9.6×10^9 |
| " 12 | 0.20 | 6.7 | 1.41 | 26.9 | 11.8 | 55 | 25.3 | 8.3×10^9 |
| " 13 | 0.32 | 1.3 | 1.48 | 9.6 | 11.6 | 59 | 23.4 | 1.7×10^{10} |
| " 14 | 0.19 | 1.3 | 1.40 | 10.6 | 13.1 | 58 | 25.5 | 2.1×10^{10} |
| 比較例1 | 0.32 | 1.3 | 1.48 | 3.0 | 12.2 | 29 | 23.4 | 8.9×10^9 |
| " 2 | 0.32 | 1.3 | 1.48 | 15.3 | 12.8 | 34 | 23.1 | 5.6×10^9 |
| " 3 | 0.32 | 1.3 | 1.48 | 14.8 | 13.0 | 34 | 23.3 | 1.3×10^9 |
| " 4 | 0.32 | 1.3 | 1.49 | 11.1 | 12.8 | 30 | 23.1 | 5.6×10^9 |
| " 5 | 0.33 | 1.3 | 1.48 | 7.8 | 12.6 | 34 | 23.3 | 1.3×10^9 |

【0171】＜黒色トナーの製造＞

実施例15～28及び比較例6～14

実施例1～14の黒色複合非磁性粒子粉末、芯粒子1～4及び比較例1～5の黒色非磁性粒子粉末を用い、黒色複合非磁性粒子粉末と結着剤樹脂の配合量を変えた以外

は、前記発明の実施の形態に記載の黒色トナー(I)と同様にして黒色トナーを得た。

【0172】この時の主要製造条件及び得られた黒色トナーの諸特性を表7及び表8に示す。

【0173】

【表7】

| 実施例 | 黒色トナーの製造 | | | | 黒色トナーの特性 | | | | |
|-------|-----------|--------------|----------------|--------------|--------------------------------|------------|------------------|-----------------------|---|
| | 黒色複合非磁性粒子 | | 結着剤樹脂 | | 平均 粒子径 (μm) | 分散性 (-) | 流動性 指数 (-) | 黒色度 L^* 値 (-) | 体積固有 抵抗値 ($\Omega\cdot\text{cm}$) |
| | 種類 | 配合量 (重量部) | 種類 | 配合量 (重量部) | | | | | |
| 実施例15 | 実施例1 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 9.8 | 5 | 86 | 23.4 | 8.0×10^{14} |
| "16 | "2 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 8.6 | 5 | 86 | 25.9 | 6.6×10^{14} |
| "17 | "3 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 9.5 | 4 | 75 | 27.0 | 8.3×10^{14} |
| "18 | "4 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 9.3 | 4 | 78 | 26.5 | 9.2×10^{14} |
| "19 | "5 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 10.0 | 5 | 83 | 25.1 | 1.5×10^{15} |
| "20 | "6 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 8.7 | 5 | 89 | 26.8 | 2.5×10^{15} |
| "21 | "7 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 86 | 9.7 | 5 | 81 | 28.0 | 7.6×10^{15} |
| "22 | "8 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 8.9 | 5 | 81 | 26.8 | 5.3×10^{15} |
| "23 | "9 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 9.9 | 4 | 81 | 23.3 | 8.2×10^{15} |
| "24 | "10 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 10.0 | 4 | 83 | 25.6 | 7.6×10^{14} |
| "25 | "11 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 10.2 | 4 | 81 | 26.9 | 9.1×10^{14} |
| "26 | "12 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 9.8 | 4 | 85 | 26.6 | 1.0×10^{15} |
| "27 | "13 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 10.1 | 5 | 83 | 25.9 | 2.1×10^{15} |
| "28 | "14 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 10.3 | 5 | 86 | 26.7 | 1.6×10^{15} |

【0174】

【表8】

| 比較例 | 黒色トナーの製造 | | | | 黒色トナーの特性 | | | | |
|------|----------|--------------|----------------|--------------|--------------------------------|------------|------------------|-----------------------|---|
| | 黒色粒子 | | 結着剤樹脂 | | 平均 粒子径 (μm) | 分散性 (-) | 流動性 指数 (-) | 黒色度 L^* 値 (-) | 体積固有 抵抗値 ($\Omega\cdot\text{cm}$) |
| | 種類 | 配合量 (重量部) | 種類 | 配合量 (重量部) | | | | | |
| 比較例6 | 芯粒子1 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 9.9 | 3 | 54 | 24.1 | 2.5×10^{12} |
| "7 | "2 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 10.1 | 3 | 49 | 25.6 | 3.5×10^{12} |
| "8 | "3 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 8.9 | 2 | 51 | 27.6 | 3.7×10^{12} |
| "9 | "4 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 9.3 | 2 | 53 | 26.1 | 4.1×10^{12} |
| "10 | 比較例1 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 9.5 | 2 | 67 | 21.0 | 4.1×10^{12} |
| "11 | "2 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 8.8 | 2 | 65 | 20.8 | 1.9×10^{12} |
| "12 | "3 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 10.0 | 2 | 63 | 21.6 | 3.7×10^{12} |
| "13 | "4 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 86 | 9.3 | 2 | 61 | 24.4 | 1.7×10^{12} |
| "14 | "5 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 8.9 | 2 | 61 | 24.3 | 4.9×10^{12} |

【0175】実施例29～42

複合体粒子に含有・露出させる黒色非磁性粒子粉末の種類、複合体粒子表面に付着させる黒色複合非磁性粒子粉末の種類及び量、及び複合体粒子に含有・露出させる黒色非磁性粒子粉末と結着剤樹脂の配合量を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態に記載の黒色トナー（I

I）と同様にして黒色トナーを得た。

【0176】この時の主要製造条件及び得られた黒色トナーの諸特性を表9に示す。

【0177】

【表9】

| 実施例 | 黒色トナーの製造 | | | | | | 黒色トナーの特性 | | | |
|-------|---------------|--------------|----------------|--------------|-------------|--------------|--------------------------------|------------------|-----------------------|---|
| | 複合体粒子 | | | | 付着黒色複合非磁性粒子 | | 平均 粒子径 (μm) | 流動性 指数 (-) | 黒色度 L^* 値 (-) | 体積固有 抵抗値 ($\Omega\cdot\text{cm}$) |
| | 黒色非磁性粒子 種類 | 配合量 (重量部) | 結着剤樹脂 種類 | 配合量 (重量部) | 種類 | 配合量 (重量部) | | | | |
| 実施例29 | 芯粒子1 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | 実施例1 | 1.0 | 10.0 | 76 | 23.2 | 9.1×10^{14} |
| "30 | "2 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "2 | 2.0 | 10.2 | 76 | 25.6 | 7.6×10^{14} |
| "31 | "3 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "3 | 0.5 | 10.3 | 78 | 26.4 | 6.8×10^{14} |
| "32 | "4 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "4 | 2.0 | 10.1 | 76 | 26.3 | 9.8×10^{14} |
| "33 | "5 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "5 | 1.0 | 9.8 | 79 | 25.0 | 8.6×10^{14} |
| "34 | "6 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "6 | 0.5 | 9.9 | 79 | 26.3 | 6.9×10^{14} |
| "35 | "7 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "7 | 1.5 | 10.2 | 80 | 27.2 | 1.3×10^{15} |
| "36 | "8 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "8 | 2.0 | 10.0 | 79 | 26.4 | 1.6×10^{15} |
| "37 | "1 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "9 | 1.0 | 10.1 | 78 | 23.1 | 6.1×10^{14} |
| "38 | "2 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "10 | 2.0 | 9.8 | 79 | 25.7 | 7.8×10^{14} |
| "39 | "3 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "11 | 0.5 | 9.6 | 77 | 26.1 | 5.6×10^{14} |
| "40 | "4 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "12 | 2.5 | 10.3 | 76 | 26.1 | 8.6×10^{14} |
| "41 | "5 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "13 | 1.0 | 10.2 | 78 | 25.0 | 2.3×10^{15} |
| "42 | "6 | 15 | スチレン-アクリル共重合樹脂 | 85 | "14 | 1.5 | 10.3 | 78 | 26.2 | 1.8×10^{15} |

【0178】実施例43～56

複合体粒子の種類、該複合体粒子に付着させる黒色複合

非磁性粒子粉末の種類及び量を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態に記載の黒色トナー（I I I）と

同様にして黒色トナーを得た。

【0180】

【0179】この時の主要製造条件及び得られた黒色トナーの諸特性を表10に示す。

【表10】

| 実施例 | 黒色トナーの製造 | | | | 黒色トナーの特性 | | | |
|-------|----------|--------------|-------------|--------------|--------------------------------|------------------|-------------------|---|
| | 複合体粒子 | | 付着黒色複合非磁性粒子 | | 平均 粒子径 (μm) | 流動性 指数 (-) | 黒色度 L*値 (-) | 体積固有 抵抗値 ($\Omega\cdot\text{cm}$) |
| | 種類 | 配合量 (重量部) | 種類 | 配合量 (重量部) | | | | |
| 実施例43 | 実施例15 | 100 | 実施例1 | 1.0 | 10.3 | 86 | 23.3 | 2.6×10^{11} |
| "44 | "16 | 100 | "2 | 0.5 | 10.4 | 87 | 25.8 | 3.6×10^{11} |
| "45 | "17 | 100 | "3 | 1.0 | 10.2 | 86 | 26.6 | 1.3×10^{11} |
| "46 | "18 | 100 | "4 | 2.0 | 10.5 | 86 | 26.5 | 4.2×10^{11} |
| "47 | "19 | 100 | "5 | 1.0 | 10.6 | 88 | 25.2 | 5.6×10^{11} |
| "48 | "20 | 100 | "6 | 1.5 | 10.3 | 90 | 26.5 | 7.2×10^{11} |
| "49 | "21 | 100 | "7 | 2.0 | 9.9 | 90 | 26.9 | 6.3×10^{11} |
| "50 | "22 | 100 | "8 | 1.0 | 10.4 | 89 | 26.3 | 8.3×10^{11} |
| "51 | "23 | 100 | "9 | 1.0 | 10.0 | 86 | 23.2 | 3.8×10^{11} |
| "52 | "24 | 100 | "10 | 2.0 | 10.1 | 87 | 25.9 | 4.1×10^{11} |
| "53 | "25 | 100 | "11 | 1.5 | 9.9 | 87 | 26.3 | 1.6×10^{11} |
| "54 | "26 | 100 | "12 | 0.8 | 9.5 | 88 | 26.2 | 2.1×10^{11} |
| "55 | "27 | 100 | "13 | 1.0 | 10.3 | 89 | 25.1 | 6.3×10^{11} |
| "56 | "28 | 100 | "14 | 2.0 | 10.1 | 89 | 26.3 | 7.9×10^{11} |

【0181】実施例57～60

複合体粒子粉末に含有・露出させる黒色非磁性粒子粉末として、実施例1～4の黒色複合非磁性粒子粉末と芯粒子粉末1～4とを用い、黒色複合非磁性粒子粉末と芯粒子粉末との配合量及び黒色非磁性粒子粉末と結着剤樹脂の配合量を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態に

記載の黒色トナー（I）と同様にして黒色トナーを得た。

【0182】この時の主要製造条件及び得られた黒色トナーの諸特性を表11に示す。

【0183】

【表11】

| 実施例 | 黒色トナーの製造 | | | | 黒色トナーの特性 | | | |
|-------|--------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------------------|------------------|-------------------|---|
| | 黒色非磁性粒子 | | 結着剤樹脂 | | 平均 粒子径 (μm) | 流動性 指数 (-) | 黒色度 L*値 (-) | 体積固有 抵抗値 ($\Omega\cdot\text{cm}$) |
| | 種類 | 配合量 (重量部) | 種類 | 配合量 (重量部) | | | | |
| 実施例57 | 芯粒子1 実施例1 | 7.0 8.0 | ステレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | 10.0 | 82 | 23.4 | 7.2×10^{14} |
| "58 | 芯粒子2 実施例2 | 5.0 10.0 | ステレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | 10.2 | 81 | 25.9 | 9.2×10^{14} |
| "59 | 芯粒子3 実施例3 | 6.5 8.5 | ステレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | 10.3 | 83 | 26.7 | 6.4×10^{14} |
| "60 | 芯粒子4 実施例4 | 2.5 12.5 | ステレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | 10.0 | 83 | 26.3 | 9.1×10^{14} |

【0184】実施例61～70

複合体粒子に含有・露出させる黒色非磁性粒子粉末として、実施例5～14の黒色複合非磁性粒子粉末と芯粒子1～8の黒色非磁性粒子粉末とを用い、複合体粒子表面に付着させる黒色複合非磁性粒子粉末として実施例1～10の黒色複合非磁性粒子粉末を用い、複合体粒子粉末に含有・露出させる黒色非磁性粒子粉末と結着剤樹脂と

の配合量を変えた以外は、前記発明の実施の形態に記載の黒色トナー（III）と同様にして黒色トナーを得た。

【0185】この時の主要製造条件及び得られた黒色トナーの諸特性を表12に示す。

【0186】

【表12】

| 実施例 | 黒色トナーの製造 | | | | | 黒色トナーの特性 | | | | |
|-------|---------------|--------------|--------------------|--------------|-----------------|--------------|--------------------------------|------------------|--------------------|---|
| | 複合粒子 | | | | 付着黒色複合 非磁性粒子 | | 平均 粒子径 (μm) | 流動性 指数 (-) | 黒色度 1.°値 (-) | 体積固有 抵抗値 ($\Omega\cdot\text{cm}$) |
| | 黒色非磁性粒子 | | 結合剤樹脂 | | | | | | | |
| | 種類 | 配合量 (重量部) | 種類 | 配合量 (重量部) | 種類 | 配合量 (重量部) | | | | |
| 実施例51 | 芯粒子5 実施例5 | 12.5 2.5 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | 実施例1 | 1.0 | 10.4 | 86 | 25.3 | 2.8×10^{13} |
| # 52 | 芯粒子6 実施例6 | 10.0 5.0 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 2 | 2.0 | 9.6 | 88 | 26.6 | 8.6×10^{13} |
| # 53 | 芯粒子7 実施例7 | 7.5 1.5 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 3 | 1.0 | 10.0 | 88 | 27.0 | 6.6×10^{13} |
| # 54 | 芯粒子8 実施例8 | 12.5 2.5 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 4 | 1.5 | 10.1 | 87 | 26.2 | 5.1×10^{13} |
| # 55 | 芯粒子1 実施例9 | 10.0 5.0 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 5 | 1.0 | 10.1 | 83 | 23.2 | 9.3×10^{14} |
| # 56 | 芯粒子2 実施例10 | 2.5 12.5 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 6 | 2.0 | 9.9 | 84 | 25.6 | 1.8×10^{13} |
| # 57 | 芯粒子3 実施例11 | 12.5 2.5 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 7 | 2.0 | 10.0 | 86 | 26.5 | 9.9×10^{14} |
| # 58 | 芯粒子4 実施例12 | 10.0 5.0 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 8 | 1.5 | 10.3 | 83 | 26.0 | 1.8×10^{14} |
| # 59 | 芯粒子5 実施例13 | 7.5 1.5 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 9 | 2.0 | 9.8 | 86 | 25.4 | 1.3×10^{13} |
| # 70 | 芯粒子6 実施例14 | 12.5 2.5 | スチレン-アクリル 共重合樹脂 | 85 | # 10 | 1.5 | 10.1 | 89 | 26.7 | 3.1×10^{13} |

【0187】

【発明の効果】本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末は、流動性が優れているとともに高い体積固有抵抗値を有しているため、高画質及び高速の黒色トナー用黒色複合非磁性粒子粉末として好適である。

【0188】また、本発明に係る黒色複合非磁性粒子粉末は、流動性が優れているので、取り扱いやすく作業性に優れており、工業的に好ましいものである。

【0189】そして、上記流動性に優れているとともに高い体積固有抵抗値を有している黒色複合非磁性粒子粉末を用いた黒色トナーもまた流動性が優れているとともに高い体積固有抵抗値を有しているため、高画質及び高速の絶縁性乃至高抵抗黒色トナーとして好ましいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 発明の実施の形態で使用した粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 20000$ ）である。

【図2】 発明の実施の形態で得られた粒子表面に酸化ケイ素微粒子粉末が存在している粒状のマンガン含有ヘ

マタイト粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 20000$ ）である。

【図3】 発明の実施の形態で得られた黒色複合非磁性粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 20000$ ）である。

【図4】 粒状のマンガン含有ヘマタイト粒子粉末と酸化ケイ素微粒子粉末との混合粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 20000$ ）である。

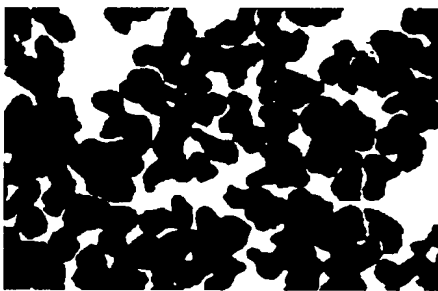
【図5】 実施例9で得られた黒色複合非磁性粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 20000$ ）である。

【図6】 実施例10で得られた黒色複合非磁性粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 20000$ ）である。

【図7】 実施例11で得られた黒色複合非磁性粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 20000$ ）である。

【図8】 実施例12で得られた黒色複合非磁性粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 20000$ ）である。

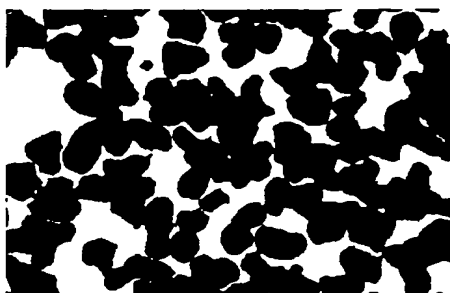
【図1】



【図2】



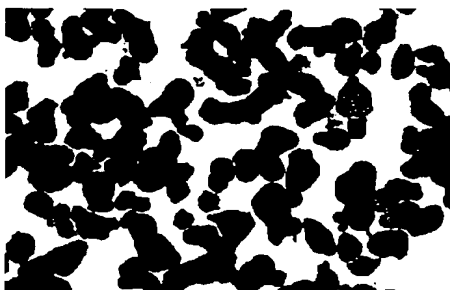
【図 3】



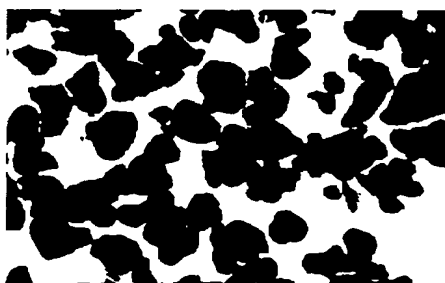
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 森井 弘子

広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸
田工業株式会社創造センター内